

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61097105 A**

(43) Date of publication of application: **15.05.86**

(51) Int. Cl.

**C01B 3/38**

(21) Application number: **59218073**

(71) Applicant: **JGC CORP**

(22) Date of filing: **17.10.84**

(72) Inventor: **OSATO KATSUAKI**

**(54) STEAM REFORMING PROCESS OF  
HYDROCARBON**

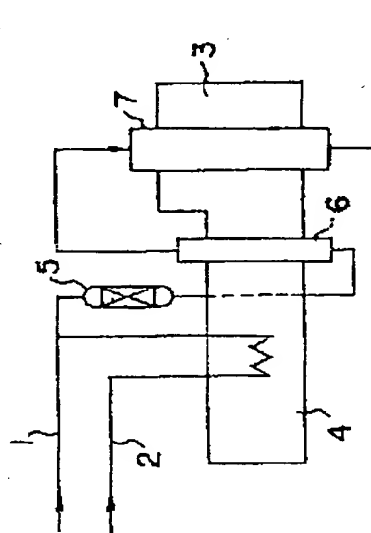
gas is produced.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To make Ni catalyst usable for a catalyst to be used in a middle temp. steam reformer in a two stage steam reforming process of hydrocarbons by installing an adiabatic steam reformer to the prestage of said middle temp. steam reformer.

**CONSTITUTION:** In a two-stage steam reforming process for producing hydrogen- rich gas by treating feed hydrocarbon such as LPG, naphtha, etc. in a middle temp. steam reformer and a high temp. steam reformer successively, an adiabatic low temp. steam reformer is installed additionally to the upstream side of the middle temp. steam reformer. Namely, the feed hydrocarbon introduced from a line 1 and the steam introduced from a line 2 and preheated (to ca. 550°C) in a flue 4 of a heating furnace 3 are brought into the reforming reaction in the adiabatic low temp. steam reformer 5. Produced gas is then passed through an externally heated middle temp. steam reformer 6 heated by the flue 4 and an externally heated high temp. steam reformer 7 heated by the furnace 3. Thus, hydrogen-rich



## ⑫ 公開特許公報(A) 昭61-97105

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)5月15日

C 01 B 3/38

7918-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 炭化水素の水蒸気改質法

⑮ 特 願 昭59-218073

⑯ 出 願 昭59(1984)10月17日

⑰ 発 明 者 大 里 克 明 知多市八幡字田淵1-712

⑱ 出 願 人 日 揮 株 式 会 社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

⑲ 代 理 人 弁 理 士 月 村 茂 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化水素の水蒸気改質法

## 2. 特許請求の範囲

- 原料炭化水素とスチームを、高温水蒸気改質反応器が収められた加熱炉の煙道ガス又は該高温水蒸気改質反応器からの流出ガスで加熱される中温水蒸気改質反応器に供給し、第1の改質条件下に第1の改質触媒と接触させて水素及びメタンを主成分とする一次改質ガスを生成させ、この一次改質ガスを前記の高温水蒸気改質反応器に供給し、第2の改質条件下に第2の改質触媒と接触させて水素を主成分とする二次改質ガスを生成させる炭化水素の水蒸気改質法に於て、前記の中温水蒸気改質反応器の上流側に断熱型低温水蒸気改質反応器を設け、原料炭化水素とスチームを当該反応器に供給して低温で水蒸気改質した後、その生成ガスを前記の中温水蒸気改質反応器に供給することを特徴とする炭化水素の水蒸

気改質法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はLPG、ナフサなどの原料炭化水素から水素リッチガスを製造する水蒸気改質法に関するものであつて、さらに詳しくは中温水蒸気改質反応器と高温水蒸気改質反応器を組合わせて使用する2段式水蒸気改質法の改良に係る。

LPG、ナフサなどの原料炭化水素を水蒸気改質して水素リッチガスを製造する方法のひとつとして、原料炭化水素とスチームをまず外部加熱型の中温水蒸気改質反応器で処理し、次いでその生成ガスを高温水蒸気改質反応器で処理する2段式水蒸気改質法が知られている。この方法は高温水蒸気改質反応器を加熱するために用いる加熱炉の煙道ガスを利用して、あるいは高温水蒸気改質反応器の出口ガスを利用して、中温水蒸気改質反応器を加熱できるため、前記した加熱炉に要する熱負荷を軽減させ得る利点がある。

しかし、この2段式水蒸気改質法は、中温水

蒸気改質反応器での触媒への炭素析出を抑制しなければならない関係で、通常のニッケル系触媒を使用することができず、例えば、アルカリを添加した特殊なニッケル触媒を用いる必要があるが、この触媒はアルカリが飛散し下流の機器を損うという欠点がある。またこれを避けようとする、ルテニウム系の高性能触媒を必要とするという欠点がある。

本発明は上記した2段式水蒸気改質法に於ける中温水蒸気改質反応器の上流側に、断熱型低温水蒸気改質反応器を設けることにより、中温水蒸気改質反応器でのニッケル触媒の使用を可能ならしめると共に、高温水蒸気改質反応器用加熱炉の熱負荷をより一層低減させることを目的とする。

而して本発明に係る炭化水素の水蒸気改質法は、原料炭化水素とスチームを、高温水蒸気改質反応器が収められた加熱炉の煙道ガス又は該高温水蒸気改質反応器から流出する後記の二次改質ガスで加熱される中温水蒸気改質反応器に

ライン1の原料炭化水素に混合することで、原料炭化水素を加熱するのが普通である。いずれにしても断熱型反応器5に供給される原料炭化水素とスチームの混合物は、低温改質に必要な温度まで予熱される。予熱温度は高くても550℃程度であることを可とする。余り高温度に予熱すると、原料炭化水素が熱分解してオレフィンや炭素が生成する心配があるからである。

低温改質用触媒には、典型的にはニッケル系触媒が使用可能である。勿論ルテニウム系触媒でもさしつかえない。断熱型反応器5に供給された原料炭化水素は低温改質されて $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ に転化し、これらの混合ガスは外部加熱型の中温水蒸気改質反応器6に供給される。

第1図に示す態様では、中温水蒸気改質反応器6が加熱炉3の煙道4を流れる温度600～1000℃の煙道ガスによつて加熱され、断熱型反応器5から供給された低温改質ガスは、第1の改質条件下に第1の改質触媒と接触すること

供給し、第1の改質条件下に第1の改質触媒と接触させて水素及びメタンを主成分とする一次改質ガスを生成させ、この一次改質ガスを前記の高温水蒸気改質反応器に供給し、第2の改質条件下に第2の改質触媒と接触させて水素を主成分とする二次改質ガスを生成させる炭化水素の水蒸気改質法に於て、前記の中温水蒸気改質反応器の上流側に断熱型低温水蒸気改質反応器を設け、原料炭化水素とスチームを当該反応器に供給して低温で水蒸気改質した後、その生成ガスを前記の中温水蒸気改質反応器に供給することを特徴とする。

以下、添付図面にそつて本発明の水蒸気改質法をさらに詳しく説明する。まず第1図に於て、原料炭化水素はライン1から、スチームはライン2からそれぞれ系内に供給される。この原料炭化水素はスチームと混合し、これを加熱炉3の煙道4で加熱して断熱型低温水蒸気改質反応器5に供給することもできるが、一般的には図示の通り、スチームを煙道4で加熱し、これを

によつて、水素及びメタンを主成分とする一次改質ガスに転化する。第1の改質条件としては、温度450～650℃、圧力3～30 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、スチーム比( $\text{H}_2\text{O}$ モル/C原子)1.5～3.0、 $\text{GHSV}$ 2000～6000 $\text{hr}^{-1}$ が一般に採用される。第1の改質触媒、すなわち中温改質用触媒としては、炭素析出を抑制する特殊な触媒を使用しなければならないが、本発明では原料炭化水素が既に低温改質されているため、通常のニッケル系触媒を使用することができる。

中温水蒸気改質反応器6で得られた一次改質ガスは、次いで加熱炉3で加熱される高温水蒸気改質反応器7に供給され、第2の改質条件下に第2の改質触媒と接触して、60モル%以上の水素を含有する二次改質ガスに転化する。第2の改質条件には温度600～850℃、圧力10～30 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、スチーム比( $\text{H}_2\text{O}$ モル/C原子)2.0～5.0、 $\text{GHSV}$ 2000～6000 $\text{hr}^{-1}$ が採用され、第2の改質触媒には第1の改質触媒と同様、ニッケル系触媒が使用可能である。

3

【0012】ある同報グループに於ける同報通信の開始時に(ステップ301)、親局Aはまず同報鍵(110)を任意に選ぶ(ステップ302)。次に、その同報グループ内の各子局それぞれについて(ステップ303)、該子局との局間鍵を局間鍵保持手段(111)から順次取り出し(ステップ304)、それぞれの局間鍵を鍵として暗号化手段(112)により該同報鍵(110)を順次暗号化して暗号化同報鍵を計算し(ステップ305)、それらを暗号化同報鍵リスト(113)にまとめて(ステップ306)、同報送信手段(114)を用いて同報送信する(ステップ307)。該リストは全局に受信される。

【0013】次に、図4に添って同報鍵配送時の子局の手順を説明する。

【0014】子局B(102)が同報受信手段(124)により暗号化同報鍵リスト(123)を受信した場合(ステップ401)、該表中に自局に対応する暗号化同報鍵があれば(ステップ402)、該リストから該暗号化同報鍵を取り出し(ステップ403)、局間鍵保持手段(121)に保持された親局との局間鍵を取り出し(ステップ404)、該局間鍵を鍵として復号手段(122)を用いて該暗号化同報鍵を復号して元の同報鍵(120)を得る(ステップ405)。受信したリスト中に自局に対応する暗号化同報鍵のない場合はそのリストを無視してよい(ステップ406)。

【0015】例として、同報グループ{A, B, C, D}において、局Aが親局となって同報暗号通信を行う場合を考える。ここで、局Aと局B、局Aと局C、局Aと局Dとが秘密に共有している局間鍵をそれぞれ $K_{A\ B}$ 、 $K_{A\ C}$ 、 $K_{A\ D}$ とする。局Aはまず同報鍵Xを任意に選び、各子局との局間鍵 $K_{A\ B}$ 、 $K_{A\ C}$ 、 $K_{A\ D}$ をそれぞれ鍵として前記同報鍵Xを暗号化して、暗号化同報鍵 $Y_B$ 、 $Y_C$ 、 $Y_D$ を作成する。

【0016】局A:  $Y_B = \text{ENC}(X, K_{A\ B})$ ,  $Y_C = \text{ENC}(X, K_{A\ C})$ ,  $Y_D = \text{ENC}(X, K_{A\ D})$ そして、この $Y_B$ 、 $Y_C$ 、 $Y_D$ をリスト(図2参照)にまとめて全局に同報送信する。前記リストは同報グループに属さない局や第三者に受信されても、その局に対応する暗号化同報鍵がないので元の同報鍵Xを推測されることはない。

【0017】一方、局Aからこのリストを受け取った局

4

Bでは、表から自局に対応する暗号化同報鍵 $Y_B$ を取り出し、局Aとの局間鍵 $K_{A\ B}$ を鍵としてこれを復号して元の同報鍵Xを得る。局C、局Dについても同様である。

【0018】局B:  $X = \text{DEC}(Y_B, K_{A\ B})$

局C:  $X = \text{DEC}(Y_C, K_{A\ C})$

局D:  $X = \text{DEC}(Y_D, K_{A\ D})$

以上により、同報グループ内の局A、B、C、Dのみが秘密の同報鍵Xを共有することができる。

【0019】なお、以上の説明では局Aを親局としたが、同様に全ての局は親局となることができる。

【0020】

【発明の効果】同報通信の親局が各子局と局間鍵を共有していれば、低速な公開鍵暗号の手法を使用しなくとも、高速な秘密鍵暗号で同報鍵を暗号化して送信することができる。各子局宛に個別に暗号化した同報鍵を、同報回線を通じて一括して送信することによって、時間のかかる通信回線の接続回数を削減し、短い時間で同報鍵を共有することを可能とする。これにより、同報通信要求から即座に通信を開始することができ、接続待ち時間の少ない同報暗号通信機能を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例を示すブロック図である。

【図2】 暗号化同報鍵リストの一例である。

【図3】 同報鍵配送時の親局の処理を示すフローチャートである。

【図4】 同報鍵配送時の子局の処理を示すフローチャートである。

【符号の説明】

- 101 同報親局、
- 102、103、104、105 同報子局
- 110 元の同報鍵
- 111 局間鍵保持手段
- 112 暗号化手段
- 113 暗号化同報鍵リスト
- 114 同報送信手段
- 120 復号した同報鍵
- 121 局間鍵保持手段
- 122 復号手段
- 123 暗号化同報鍵リスト
- 124 同報送信手段

【図2】

113-

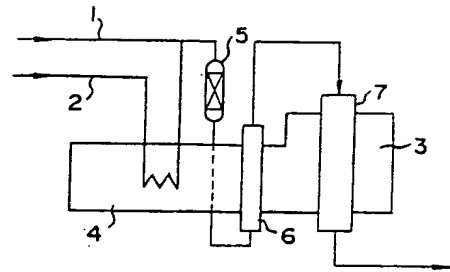
局B:	$Y_B$
局C:	$Y_C$
局D:	$Y_D$

- 3 ; 加熱炉  
4 ; 煙 道  
5 ; 断熱型低温水蒸気改質反応器  
6 ; 外部加熱型中温水蒸気改質反応器  
7 ; 高温水蒸気改質反応器

特許出願人 日揮株式会社  
代理人 弁理士 月 村



第 1 図



第 2 図

